




**EFFECTIVE METHOD FOR MAKING INORGANIC POWDER HYDROPHOBIC****Publication number:** JP9110415 (A)**Publication date:** 1997-04-28**Inventor(s):** JIYON AIBANBII OSAHINI; JIYON PIITAA BEINBISHIUSU;  
SUTANRII TERESA BUDORU**Applicant(s):** GEN ELECTRIC**Classification:**

- international: C01B33/18; C01B13/14; C01B33/149; C08K9/06; C09C1/30;  
C09C3/08; C09C3/12; C01B13/14; C01B33/00; C08K9/00;  
C09C1/28; C09C3/08; C09C3/12; (IPC1-7): C01B33/18;  
C09C3/12

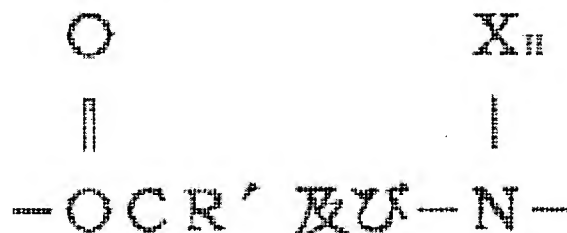
- European: C01B13/14B; C01B33/149; C08K9/06; C09C1/30D12;  
C09C3/12

**Application number:** JP19960134043 19960529**Priority number(s):** US19950465207 19950605**Also published as:** DE19620942 (A1) GB2301818 (A) FR2734738 (A1)

Abstract not available for JP 9110415 (A)

Abstract of corresponding document: **DE 19620942 (A1)**

Inorganic powder, preferably fumed silica, which has -OH groups attached to its surface, is rendered hydrophobic by mechanically fluidizing the raw inorganic powder with a silylating agent, where the silylating agent has a boiling point lower than the fluidizing temperature. The process can be either continuous or batch. A preferred silylating agent is a silazane eg hexamethyl disilazane.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-110415

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/18			C 0 1 B 33/18	C
C 0 9 C 3/12	P B U		C 0 9 C 3/12	P B U

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-134043

(22) 出願日 平成8年(1996)5月29日

(31) 優先権主張番号 08/465207

(32) 優先日 1995年6月5日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390041542

ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ  
GENERAL ELECTRIC CO  
MPANY

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ  
クタデイ、リバーロード、1番

(72) 発明者 ジョン・アイバンピー・オサヒニ

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカ  
ユナ、ヒルサイド・アベニュー、1187番

(74) 代理人 弁理士 生沼 徳二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機粉末を疎水性にする効率的な方法

(57) 【要約】

【課題】 化学量論に近い量の処理剤を使用しながら、短い滞留時間でほとほどの温度で作業することのできる、無機粉末を疎水性にするための経済的な方法の提供。

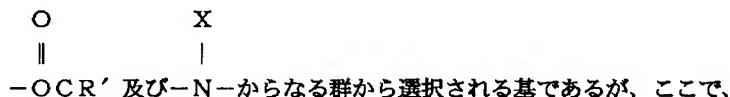
【解決手段】 原料無機粉末を、流動化処理温度よりも低い沸点をもつ少なくとも1種のシリル化剤と共に機械的に流動化処理する。原料無機粉末は、好ましくはヒュームドシリカである。この処理は、連続式でも回分式でも実施できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料無機粉末及び流動化処理温度よりも低い沸点をもつ少なくとも1種のシリル化剤を機械的に流動化することからなる、原料無機粉末の処理方法。

【請求項2】 前記原料無機粉末がシリカ、粉碎ガラス、ケイ酸塩、アルミナ、チタニア、アルミニウム、石綿、グラファイト、カーボンブラック、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化第二鉄、硫化亜鉛及び塩化銀からなる群から選択される請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記原料無機粉末がヒュームドシリカからなる請求項1記載の方法。



R' はH及びRからなる群から選択され、XはH及びRからなる群から選択されるものである。

【請求項5】 R' がH、低級アルキル基及びシクロアルキル基からなる群から選択される請求項4記載の方法。

【請求項6】 XがH、低級アルキル基及びシクロアルキル基からなる群から選択される請求項4記載の方法。

【請求項7】 前記シリル化剤がトリオルガノシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、トリオルガノシリルアミン、トリオルガノシリルアミノキシ化合物、ジシリル化合物及びトリオルガノシリルアミンからなる群から選択される請求項1記載の方法。

【請求項8】 前記シリル化剤がシラザンからなる請求項1記載の方法。

【請求項9】 前記シリル化剤がトリメチルシリル化剤からなる請求項1記載の方法。

【請求項10】 前記流動化処理が300℃未満の温度で実施される請求項1記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

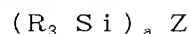
【産業上の利用分野】本発明は、回分法又は連続法で無機粉末をシリル化剤で処理して、無機粉末を疎水性にするための方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ヒュームドシリカのような無機粉末は、インキ、樹脂、ゴム、ペイント及び化粧品のような材料において増粘剤、チキソトロップ剤及び強化材として使用されている。さらに具体的には、これらは、室温加硫性シリコーンゴム、熱硬化性シリコーンゴム及び液体射出成形用シリコーンゴムなどの各種のプラスチック製品及びエラストマー製品の物理的性質、機械的性質、熱的性質などの特性を改質するために使用される。

【0003】無機粉末は米国特許第5,037,557号に開示されているように収着剤としても使用される。例えば、無機粉末は、水から油などの炭化水素を吸収するために使用することもできる。処理されていない原料

【請求項4】 前記シリル化剤が次式を有する請求項1記載の方法。



式中、各Rは単核アリール基、ハロゲン化単核及び複核アリール基、アルキル基当たりの炭素原子数が1～8の単核アリール低級アルキル基、炭素原子数1～8の低級アルキル基、炭素原子数2～8の低級アルケニル基、炭素原子数1～8のハロ低級アルキル基及びシクロアルキル基からなる群から独立して選択されるものであり、aは1又は2の整数であり、Zは—OH、—NR'X、—ONR'₂、—SR'、—O—、—S—、

無機粉末はその表面に—OH基を有している場合があり、そのため該材料は親水性になってしまう。充填剤又は収着剤として有効であるには、無機粉末を疎水性にする必要がある。従来技術における典型的な方法は、米国特許第4,554,147号に開示されている。この方法は送気流動床プロセス(pneumatically fluidized bed process)を伴うもので、化学量論量よりも過剰の処理剤(環状シロキサンなど)の使用、長い滞留時間及び高い作業温度を必要とする。従来技術による方法では、それらの作業条件のために、処理された疎水性無機粉末が非常に高価になってしまう。例えば、ヒュームドシリカ処理品は、シリコーンゴム製品に配合される最も高価な成分の一つである。

## 【0004】

【課題】無機粉末を疎水性化するための経済的に望ましい方法の一つは、化学量論に近い量の処理剤を使用しながら、短い滞留時間でほとんどの温度で作業できるような方法であろう。本発明は、このような方法を提供する。本発明の方法で得られる処理無機粉末は、従来技術の方法で製造された疎水性無機粉末が配合されるような用途において、その代替物として用いることができる。本発明の方法で得られる処理無機粉末をシリコーンゴムのような最終製品に配合すると、最終製品の物理的性質、熱的性質及び機械的性質などの性質は、従来技術の方法で処理された無機粉末を配合した製品の性質と実質的に変わらない。

## 【0005】

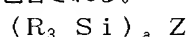
【発明の概要】本発明は、原料無機粉末及び流動化処理温度よりも低い沸点をもつ少なくとも1種のシリル化剤を機械的に流動化することからなる、原料無機粉末の処理方法を提供する。

## 【0006】

【実施の形態の説明】本発明は、シリル化剤の中で親水性の原料無機粉末を機械的に流動化することによって原料無機粉末を疎水性にする方法に関する。原料無機粉末は、その表面上に—OH基をもつ未処理無機物質であれ

ば如何なるものからなっているてもよい。そのような原料無機粉末及びその製造方法は当技術分野において周知である。原料無機粉末は、シリカ、粉碎ガラス、ケイ酸塩、アルミナ、チタニア、アルミニウム、石綿、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化第二鉄、硫化亜鉛及び塩化銀のような物質を包含する。好ましくは、原料無機粉末は無定形シリカを含んでなり、無定形シリカには溶融シリカ及び非溶融シリカが包含される。さらに好ましくは、原料無機粉末は表面積 $50 \sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$ 及び含水率 $0.1 \sim 1$ 重量%のヒュームドシリカからなる。

【0007】シリル化剤は当技術分野で周知である。ただし、本発明で用いるためには、シリル化剤は原料無機粉末の加工処理温度よりも低い沸点を有していなくてはならない。好適なシリル化剤は次式で表される物質が包含される。



—OCR' 及び—N—からなる群から選択される基であるが、ここで、

R' はH及びR (Rは上記で定義した通り) からなる群から選択され、XはH及びRからなる群から選択されるものである。R' は好ましくはH、低級アルキル又はシクロアルキルであり、そしてXは好ましくはH、低級アルキル又はシクロアルキルである。

【0008】本発明で使用し得るシリル化剤を例示すると、トリオルガノシリルメルカプタン；トリオルガノシリルアクリレート；トリメチルシリルイソプロピルアミン、トリメチルシリルアミン、ジメチルフェニルシリルアミン、ジメチルビニルシリルアミンのようなトリオルガノシリルアミン；ジエチルアミノキシトリメチルシラン、ジエチルアミノキシジメチルフェニルシランのようなトリオルガノシリルアミノキシ化合物が挙げられる。ジシリル化合物も使用することができ、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンのようなジシロキサン；並びにヘキサメチルジシラザン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシラザンのようなシラザンが包含される。好ましいシリル化剤はトリオルガノシリルアミン及びシラザンである。

【0009】さらに好ましくは、シリル化剤は、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラノール及びビス(トリメチルシリル)カルボネートのようなトリメチルシリル化剤からなる。本発明の方法で使用するシリル化剤の量は、表面—OHの除去程度を部分的に左右する。—OH基は、有機分子からの活性水素が—SiR<sub>3</sub> (Rは前記で定義した通り) で表されるシリル基によって置換されるときに、除去されたと考えられる。例えば、水素が—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> によって置換されたときに、—OH基が除去されたと考えられる。シリル化剤の使用量が多いほど、表面—OH基の除去は多く起こる。好ましくは、

式中、各Rは、単核アリール基(フェニル、トリル、キシリル、ナフチルなど)、ハロゲン化単核及び複核アリール基(クロロフェニル、クロロナフチルなど)、アルキル基当たりの炭素原子数が1～8の単核アリール低級アルキル基(ベンジル、フェニルエチルなど)、炭素原子数1～8の低級アルキル基(メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチルなど)、炭素原子数2～8の低級アルケニル基(ビニル、アリル、1-プロペニルなど)、炭素原子数1～8のハロ低級アルキル基(クロロプロピル、トリフルオロプロピルなど)並びにシクロアルキル基(シクロブチル、シクロペンチルなど)からなる群から独立して選択されるものであり、aは1又は2の整数であり、Zは—OH、—NR'X、—ONR'<sub>2</sub>、—SR'、—O—、—S—、

表面—OHの量に基づく化学量論量に近い量のシリル化剤を使用する。その適当量は当業者が決定し得る事項である。

【0010】原料無機粉末及びシリル化剤を機械的に流動化させる。流動化は、揮発性シリル化剤中に原料無機粉末粒子を懸濁させるのに足る十分な混合と一定の機械的攪拌を与えるものであれば、当技術分野で公知の任意の装置で達成することができる。流動化は回分法でも連続法でも実施できる。好適な流動化装置には、様々な羽根角度をもつ回転式羽根車が組み込まれたミキサー、混練型ミキサー、螺旋羽根ミキサー及びスクレーミキサーが包含される。

【0011】流動化処理の際、処理温度はシリル化剤の沸点よりも高温に維持しなければならない。好ましくは、温度は300℃未満に維持する。さらに好ましくは、温度は140～240℃に維持する。反応時間は流動化の程度と流動化温度に依存する。反応時間は、また、所望とする表面—OH除去量にも依存する。反応を長く続けられ、無機粉末から除去される表面—OH量は大きくなる。流動化温度が高いと、所望の—OH除去レベルに達するのに要する時間が短縮される。所要とされる—OH除去レベル並びに該レベルに達するのに要する時間及び温度パラメータは当業者が決定し得る事項である。

【0012】過剰の試薬及び副生物は処理無機粉末からどんな方法で除去してもよい。好適な除去法は当技術分野で周知である。そうした方法としては、過剰の試薬及び副生物を窒素で置換する方法がある。好ましくは、処理温度と同じ温度において動的真空を作用させ、窒素で真空を破壊することによって過剰の試薬及び副生物を除去する。

【0013】

【実施例】

【0014】

【実施例1】含水率約0.4%でOH含量約4.5OH/nm<sup>2</sup>の原料としての未処理ヒュームドシリカ900gをヘキサメチルジシラザン8重量%（化学量論量の6重量%よりも2重量%過剰）と共に、10リットルのドレイス（Drais：登録商標）ミキサー中において160℃で7分間流動化処理した。処理ヒュームドシリカからの過剰の試薬及び副生物の除去は、160℃で10分間動的真空に引いた後、窒素で真空を破壊することによって行った。-OH除去の程度は、<sup>29</sup>Si NMR、FTIR及び炭素分析の3つの技術によって決定した。およそ1.4～1.5表面OH/nm<sup>2</sup>の孤立-OH基が全て除去された。

【0015】

【実施例2】

（対照例）含水率約0.4%でOH含量約4.5OH/nm<sup>2</sup>の原料としての未処理ヒュームドシリカ900gを混合環状物（D<sub>x</sub>；x=3～6）を用いて回分式反応器の中270℃で4時間処理した（その際、シリカは機械的に混合されたが流動化はされなかった）。過剰の試薬を処理ヒュームドシリカから窒素流を用いて除去した。-OH除去程度は、<sup>29</sup>Si NMR、FTIR及び炭素分析の3つの技術によって決定した。およそ1.4～1.5表面OH/nm<sup>2</sup>の孤立-OH基が全て除去された。

【0016】実施例2では、実施例1と同レベルの-OH除去が得られた。しかし、総反応時間は格段に長く、実施例1の7分間に比べて実施例2では4時間を要した。さらに、反応温度もかなり高く、実施例1の160℃に比べて実施例2では270℃であった。

【0017】

【実施例3】含水率約0.4%でOH含量約4.5OH/nm<sup>2</sup>の原料としての未処理ヒュームドシリカ180gをヘキサメチルジシラザン20重量%と共に、3.8リットルの実験用ミキサー中において180℃で40分

間流動化した。処理ヒュームドシリカからの過剰の試薬及び副生物の除去は、180℃で10分間動的真空に引いた後、窒素で真空を破壊することによって行った。-OH除去の程度は、<sup>29</sup>Si NMR、FTIR及び炭素分析の3つの技術によって決定した。およそ2.0～2.2表面OH/nm<sup>2</sup>の-OH基が除去された。

【0018】

【実施例4】

（対照例）含水率約0.4%でOH含量約4.5OH/nm<sup>2</sup>の原料としての未処理ヒュームドシリカ180gを混合環状物（D<sub>x</sub>；x=3～6）を用いて回分式反応器の中270℃で4時間処理した（その際、シリカは機械的に混合されたが流動化はされなかった）。次に、このシリカをヘキサメチルジシラザン16重量%を用いて回分式反応器中において180℃で12時間処理した（その際、シリカは機械的に混合されたが流動化はされなかった）。過剰の試薬を処理ヒュームドシリカから窒素流を用いて除去した。-OH除去程度は、<sup>29</sup>Si NMR、FTIR及び炭素分析の3つの技術によって決定した。およそ2.0～2.2表面OH/nm<sup>2</sup>の-OH基が除去された。

【0019】実施例4では、実施例3と同レベルの-OH除去が得られた。しかし、総反応時間は格段に長く、実施例3の40分間に比べて実施例4では16時間を要した。

【0020】

【実施例5】本発明で処理したヒュームドシリカを配合したシリコーンゴムの性質は、従来技術で処理したヒュームドシリカを配合したシリコーンゴムの性質と実質的に変わらない。ポリジメチルシロキサンゴムを、実施例1～4の各々で処理したヒュームドシリカと共にコンパウンディングした。ショアーA硬さと%伸び率はASTM D412-87の方法で試験した。ダイC引裂き強さはASTM D624-86の方法で試験した。次の表に示す試験結果は、得られたゴムの性質がヒュームドシリカの処理法によって実質的な影響を受けないことを示している。

表

サンプル	ショアーA硬さ	ダイC (kN/m)	%伸び率
実施例1	28	94	839
実施例2（対照）	27	95	782
実施例3	24	76	860
実施例4（対照）	23	72	860

【0021】

【実施例6】実施例1及び2で処理した充填剤は、高いジュロメーター硬さをもつSE6075（登録商標）シリコーンゴム〔ゼネラル・エレクトリック・シリコーンズ（General Electric Silicones、米国ニューヨーク州ウォーターフード）の製品〕にも配合した。ショアーA硬さ、モジュラス、引張り強さ及び%伸び率はASTM

M D412-87の方法で試験した。ダイB引裂き強さはASTM D624-86の方法で試験した。次の表はこれらの充填を配合した系の物性の詳細を示す。

【0022】本発明で処理したヒュームドシリカを配合した高いジュロメーター硬さをもつシリコーンゴムの性質は、従来技術で処理されたヒュームドシリカを配合した高いジュロメーター硬さをもつシリコーンゴムの性質

と実質的に変わらなかった。

	表			
	実施例 1	実施例 2 (対照)	実施例 1	実施例 2 (対照)
硬化方法	過酸化物硬化	過酸化物硬化	白金硬化	白金硬化
ショアー A	74	74	64	65
ダイ B	136	133	304	300
100%				
モジュラス	401	373	241	251
%伸び率	379	408	949	920
引張り強さ	1464	1427	287	1295

---

フロントページの続き

(72)発明者 ジョン・ピーター・ペインビシウス  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、アルバ  
ニー、ウッドレイク・ロード・ナンバー・  
3、25番

(72)発明者 スタンリー・テレサ・ブドル  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、グラバ  
ーズビル、ウエスト・トゥエルブス・アベ  
ニュー、16番